

PARTIAL TRANSLATION of JP 60-7537-B

(Claim)

1. An exhaust gas cleaning catalyst for removing nitrogen oxide, carbon monooxide and hydrocarbons from an exhaust gas, in which cerium and lanthanum are added onto a porous inorganic support and fired at 700°C or higher to form a composite oxide represented by the general formula $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ wherein $0.3 \leq x \leq 0.5$, on which platinum group metals containing platinum and rhodium are supported.

(On column 4, lines 15 - 29)

The catalyst of the present invention is one wherein a composite oxide represented by the above general formula, i.e., a $CeO_2-La_2O_3$ based solid solution, is formed prior to depositing platinum group metals containing Pt and Rh (hereinafter simply referred to as "platinum group metals") on a porous inorganic support. The composite oxide has the cubic fluorite structure. It is important that, in the cubic fluorite structure composite oxide $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$, x satisfies $0.3 \leq x \leq 0.5$. Ce_2O is selected to provide the O_2 storage effect as described later, and addition of La induces formation of lattice defect with oxygen vacancy in the cubic fluorite structure of the composite oxide, thereby providing durability of the O_2 storage effect of the Ce_2O .

(Col. 5, line 42 to Col. 6, line 1)

Example 1

A support of spherical γ -alumina having a BET specific surface area of 100 - 150 m^2/g and an mean pore size of 300 - 400Å (supplied by Nikki Universal Corp.) was used (hereinafter referred to as "carrier A").

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

甲第1号証

BEST AVAILABLE COPY

甲第1号証

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑩ 特許公報(B2)

昭60-7537

⑩ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑩ 公告 昭和60年(1985)2月25日

B 01 J 23/56
B 01 D 53/36
B 01 J 23/10
32/00

104

7624-4G
A-8314-4D

発明の数 1 (全6頁)

⑩ 発明の名称 排ガス浄化用触媒

⑩ 特 願 昭55-138418

⑩ 公 開 昭57-63133

⑩ 出 願 昭55(1980)10月3日

⑩ 昭57(1982)4月16日

⑩ 発 明 者 佐 藤 真 康 静岡県小笠郡大東町大坂417番地

⑩ 発 明 者 河 合 隆 男 静岡県小笠郡大東町坂里526番2号

⑩ 出 願 人 キヤタラー工業株式会 社 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

⑩ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外2名

審 査 官 種 村 恵 樹

公害防止関連技術

⑩ 参 考 文 献 特開 昭48-14600 (JP, A)

【添付書類】

6  168

⑩ 特許請求の範囲

1 無援質多孔性担体上に、セリウムおよびランタンを添加し、700℃以上の温度で焼成して、一般式 $Ce_{1-x}La_xO_{2-x}$ (ここに、 $0.3 \leq x \leq 0.5$) にて示される複合酸化物を形成させ、ついで白金およびロジウムを含有する白金族金属を上記多孔性担体に担持させてなる、排ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素および炭化水素を除去浄化するための排ガス浄化用触媒。

発明の詳細な説明

この発明は、車輛、とくに内燃機関を有する自動車から排出されるガス中に含まれる窒素酸化物(NO_x)および可燃性炭素物質である一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等を同時に除去できる触媒に関する。

車輛、とくに自動車から排出されるガス中に含まれる NO_x 、 CO 、 HC 等を同時に除去するのに有効な触媒は従来数多く発表されているが、なお種々の問題が残されている。

一般に、排出ガス中に酸化性成分が多い条件では、 CO 、 HC を除去するには好適であるが、かかる条件下では NO_x の還元能力は著しく減少しその転換率が低く、一方、還元性成分が多い条件下では NO_x を除去するのに好適であるが、 CO 、 HC

の酸化能力は著しく減少しその転換率が低い。したがって、同一の触媒で CO 、 HC および NO_x を同時に無害物質に効率よく転換する、いわゆる3成分同時処理触媒〔以下、3ウェイ(3way)触媒という〕として効果を十分に発揮し得るものの開発が望まれている。

上記の3ウェイ触媒が、 CO 、 HC および NO_x を同時に効率よく無害物質に転換するためには、前記したように排出ガス中の酸化性成分と還元性成分とが等量に近い領域、すなわち第1図に示す $1/R$ (空気過剰率)の値が1.0附近が望ましいことになる。ここに $1/R$ は次式により規定されるものである。

$$1/R = O_2 / O_{2s}$$

15 O_{2s} : 還元性成分が全て H_2O と CO_2 になるに必要な酸素量

O_2 : 酸化性成分の供給可能な酸素量

ここで還元性成分の代表例としては、 CO 、 H_2 、 HC 等があり、酸化性成分の代表例としては、 O_2 、 NO_x 等があり、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等の中性成分は $1/R$ の算出には関与しない。ここにおいて、 $1/R < 1$ すなわち還元性成分が酸化性成分に比べて過剰に存在する状態をリッチ(Rich)と呼び、 $1/R > 1$ すなわち酸化性成分

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特公 昭 60-7537

3

4

が還元性成分に比べて過剰に存在する状態をリーン (Lean) と呼ぶ。

前述のごとく、3ウェイ触媒を有効に作用させるには $1/R$ の値が1.0付近が望ましいが、実際には常に排出ガスを $1/R=1.0$ に制御することが非常に困難であるため、幾分リッチまたはリーンの条件下でも使用されることになる。したがって、リッチの条件下でもCOとHCの転換率ができるだけ高く、またリーンの条件下でもNOxの転換率ができるだけ高い触媒が望ましいことになる。

このように、3ウェイ触媒において、 $1/R$ の値につきある許容範囲が必要となってくるが、この $1/R$ の値の許容範囲を示す特性としてウィンドウ (window) と呼ばれるものがある。いま、かりに排出ガス中のNOx、CO、HCがともに70%以上の転換率 (浄化率) が必要であるとすれば、第1図に示す浄化特性を持つ3ウェイ触媒では、この触媒に供給される排出ガスの $1/R$ の値は、第1図の線分abの範囲内で変動しても良いことになる。この線分abが、NOx、HC、CO浄化率ともに70%以上であるためのウィンドウと呼ばれるものである。したがって、ウィンドウは広いほど望ましく、これが狭い場合には $1/R$ 値の制御をより厳密にしなければならず、さらに狭い場合は実用上使用が不可能となる。

従来開発されてきたCO、HCの酸化用触媒やNOxの還元用触媒はそれぞれリーンおよびリッチの何れか一方の状態で使用されるものであり、3ウェイ触媒として使用するには、上記のウィンドウが狭すぎるか、もしくはウィンドウ自体が存在しないものであり、したがって3ウェイ触媒としての機能を有しないものである。さらに重要なことは、使用により $1/R=1$ 付近でのHC、CO、NOxの浄化能が劣化しないこと、および前述のウィンドウが狭くならないこと、すなわち耐久性を有することが3ウェイ触媒に要求される重要な特性である。

従来より3ウェイ触媒として、ロジウム (Rh) その他の白金族金属を組合せたものが多く報告されているが、これらは実際の使用に際し、NOx、CO、HC等を浄化する活性能が、 $1/R=1$ 付近において使用につれて低下し、とくに長時間使用した場合にその低下が著しいこと、および

ウィンドウの広さが十分でなく、また長時間使用した場合にはウィンドウが狭くなる欠点があった。

この発明は、上記従来技術における欠点を除去し、浄化活性能および耐久性にすぐれた3ウェイ触媒を提供するものである。しかして、この発明の触媒は、無機質多孔性担体上に、セリウム (Ce) およびランタン (La) を添加し700°C以上の温度で焼成して、一般式 $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ (ここに、 $0.3 \leq x \leq 0.5$) にて示される複合配位物を形成させ、ついで白金およびロジウムを含有する白金族金属を上記多孔性担体に担持させてなる、排ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素および炭化水素を除去浄化するための触媒である。

この発明の触媒は、無機質多孔性担体に、白金およびロジウムを含有する白金族金属 (以下単に白金族金属という) を担持する前に、上記の一般式にて示される複合酸化物、換言すれば、 $CeO_2-La_2O_3$ 系の固溶体を形成させたものであるが、この複合酸化物は立方晶系ホタル石型構造を有している。ここで重要なことは、立方晶系ホタル石型構造の複合酸化物、 $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ において、 x が $0.3 \leq x \leq 0.5$ の範囲をとるということである。 CeO_2 は後に説明する O_2 ストレージ (storage) 効果をもたせるように選ばれたものであり、さらにLaを添加することにより、複合酸化物のホタル石型構造に酸素空孔をもつ格子欠陥を形成させ、 CeO_2 の有する O_2 ストレージ効果についての耐久性をもたせたものである。

このとき $x < 0.3$ の場合には耐久性に与える効果が小さくなるので、 $x \geq 0.3$ であることが必要である。また x が $x > 0.5$ の場合には、結晶構造が不安定となり、逆に耐久性は低下することになるので、 $x \leq 0.5$ であることが必要である。

上記したような格子欠陥をもたせるためには、2価、3価の遷移金属の陽イオンでも可能であるが、Laがもつとも好ましい成分である。その理由は、Laが助触媒としての効果もあり、その結果相乗効果を発揮するため、とくにHCに対してその効果が顕著である。

つぎに、 O_2 ストレージ効果によるウィンドウ拡大効果を説明する。いま $1/R=1$ 付近にその成分組成が制御された排出ガスを3ウェイ触媒に通じたとき、 $1/R$ は一定値ではなく、 $1/R <$

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特公 昭 60-7537

5

1 (リッチ) および $1/R > 1$ (リーン) の状態が繰り返して変動しており、平均値として $1/R$ がほぼ1となっているのである。このようにしてリッチとリーンとが繰り返されると、Ceの酸化物またはCeとLaとの複合酸化物はリッチの状態では還元されて O_2 を放出し、逆にリーンの状態では複合酸化物が酸化されて O_2 を取り込むという現象がおこり、この現象を O_2 ストレージ効果とよんでいる。

この発明のようにCeとLaとの複合酸化物が表面層を形成している触媒においては、ガスがリッチな状態である場合、CeとLaとの複合酸化物層を通過する過程でCeとLaの複合酸化物より O_2 が放出され、 $1/R$ 値が1に近づいた状態で排出ガスが白金族金属含有層に到達し、触媒の活性を發揮させるのにより好ましい状態となる。一方、排出ガスがリーンの状態である場合には、CeとLaとの複合酸化物層を通過する過程で O_2 が吸収されて同様に $1/R$ 値が1に近づいた好ましい状態となる。したがって何れにしても、ウィンドウの拡大する効果がこの発明においては得られるのである。

この発明の触媒を得るためには、上記 $Ce_{1-x}La_xO_{2-\frac{x}{2}}$ (ここに $0.3 \leq x \leq 0.5$) の一般式で示される複合酸化物を、アルミナ等の無機質多孔性物質に形成させなくてはならない。この複合酸化物を形成させる際の焼成温度は、700℃以上である。このような焼成温度を満足しない場合に得られるこの発明の触媒は、すぐれた耐久性を有しない。なお、焼成温度が1200℃以上になると、担体のBET比表面積が低下して触媒効果が低下するので好ましくない。

以上述べたこの発明の排出ガス用触媒は、排出ガスの浄化活性および耐久性にすぐれ、工業的に著しくすぐれたものである。

以下にこの発明の実施例について記述する。なお、実施例において、複合酸化物 $Ce_{1-x}La_xO_{2-\frac{x}{2}}$ の生成の確認は、X線回折によりほとんど CeO_2 ピークのみが検出され、しかも第1ピークの(111面)ピークの低角側へのシフト (shift) がみられることからおこなった。

実施例 1

BET比表面積100~150 ml/g および平均細孔径300~400Åを有する日揮ユニバーサル社製のγ-

6

Al_2O_3 球状担体 (以下担体Aという) 1ℓに、Ce (NO_3)₃ 0.2モルとLa (NO_3)₃ 0.086モルの混合水溶液を約10分間で全量含浸させて120℃で12時間乾燥した。つぎに空气中900℃で1時間焼成した。その後、1ℓの水中に該担体を投入し、攪拌しながら10分間放置し水をきり、白金 (Pt) 0.5gを含む $[Pt (NH_3)_6] Cl_3$ のアンモニア水溶液400mlを10分間担体に含浸させ、つぎにロジウム (Rh) 0.05gを含む $RhCl_3$ 水溶液400mlを10分間担体に含浸させた後120℃で3時間乾燥させ、さらに空气中にて400℃で30分間焼成し完成触媒とした。この触媒は、 $Ce_{1-x}La_xO_{2-\frac{x}{2}}$ ($x=0.3$) の複合酸化物を含有するものであった。

上記のようにして得られた触媒について下記のよう耐久試験をおこなった。すなわち、1600cc 気筒エンジンに、同心円上に、触媒量1サンプル40mlで5本のサンプルが充填可能なマルチコンバーターを接続し、触媒床温度を700~800℃に設定した。市販されている無鉛ガソリンに、エンジンオイルを混合して、Pの含有量0.02g/usガロン

のガソリンを調製し、このガソリンを燃料として使用して、上記エンジンを上記条件で100時間触媒を耐久した触媒につき、さらにつきの条件を用いて活性評価 (浄化率%に示す) をおこなった。その結果を第1表に示した。

実施例 2

担体として、実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓ当りCe (NO_3)₃ 0.2モルとLa (NO_3)₃ 0.13モルの混合水溶液を使用した以外は実施例1と同様の方法で、触媒を調製した。この触媒は、 $Ce_{1-x}La_xO_{2-\frac{x}{2}}$ ($x=0.39$) の複合酸化物を含有するものであった。該触媒につき実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特公 昭 60-7537

7

価をおこないその結果を第1表に示した。

実施例 3

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓ当り、Ce(NO₃)₃0.2モルと、La(NO₃)₃0.2モルの混合水溶液を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒はCe_{1-x}La_xO_{2-x/2} (x=0.5)の複合酸化物を含有するものであった。該触媒につき実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第1表に示した。

比較例 1

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓ当り、Ce(NO₃)₃0.2モルとLa(NO₃)₃0.003モルの混合水溶液を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒はCe_{1-x}La_xO_{2-x/2} (x=0.015)の複合酸化物を含有するものであった。該触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこない、その結果を第1表に示した。

比較例 2

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓ当りCe(NO₃)₃0.2モルとLa(NO₃)₃0.01モルの混合水溶液を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒はCe_{1-x}La_xO_{2-x/2} (x=0.053)の複合酸化物を含有するものであった。該触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第1表に示した。

比較例 3

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓ当りCe(NO₃)₃0.2モルと、La(NO₃)₃0.05モルの混合水溶液を使用した以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒はCe_{1-x}La_xO_{2-x/2} (x=0.2)の複合酸化物を含有するものであった。該触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第1表に示した。

比較例 4

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓ当りCe(NO₃)₃0.2モルとLa(NO₃)₃0.3モルの混合水溶液を使用した以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒はCe_{1-x}La_xO_{2-x/2} (x=0.6)の複合酸化物を含有するものであった。該触媒について実施例1と同

8

様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第1表に示した。

比較例 5

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓ当りCe(NO₃)₃0.2モルの水溶液を使用した以外は、実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒はCeO₂を含有するものであった。該触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第1表に示した。

比較例 6

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、担体A1ℓに、Ce(NO₃)₃0.2モル水溶液を約10分間で全量含浸させ120℃で12時間乾燥した。ついで、空气中900℃で1時間焼成した。その後担体吸水分だけのLa(NO₃)₃0.2モル水溶液を10分間で全量含浸させ120℃で12時間乾燥し、ついで空气中700℃で1時間焼成した。その後実施例1と同様にしてPtおよびRhを担体に担持させて触媒を得た。

この触媒をX線回折によつて調査したところ、ほとんどCeO₂ピークのみが検出されたが、第1ピークの(111面)ピークの低角側へのシフトはみられなかった。したがつてこの触媒においては、Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}で示される複合酸化物は生成しておらず、CeO₂とLa₂O₃(結晶性の悪いもの)の混合物を含む触媒と考えられた。

さらに、この触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第1表に示した。

第 1 表

	浄 化 率 (%)		
	H ₂ O	CO	NO
実施例1	67	74	77
実施例2	67	74	78
実施例3	67	74	78
比較例1	63	65	72
" 2	62	62	70
" 3	64	66	73
" 4	63	65	72
" 5	63	64	72
" 6	63	64	72

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特公 昭 60-7537

9

10

第1表から明らかなように、 $Ce_{1-x}La_xO_{2-\frac{x}{2}}$ なる一般式にて x が $0.3 \leq x \leq 0.5$ の範囲外にある複合酸化物を含む触媒（比較例1ないし4）の場合には、 x が上記の範囲内にある複合酸化物を含むこの発明の触媒（実施例1ないし3）にくらべてその耐久性が著しく劣る。

また、複合酸化物を含まない触媒（比較例5および6）の場合にも、この発明の触媒にくらべてその耐久性が著しく劣っている。

実施例 4

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、前記の x 値が0.5となるように、担体A1gに、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルと $La(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルの混合水溶液を約10分間で全量含浸させ、120°Cで12時間乾燥した。ついで空气中700°Cで1時間焼成した。その後は実施例1と同様の方法によつて触媒を調製した。この触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第2表に示した。

実施例 5

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、前記の x 値が0.5となるように、担体A1gに、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルと $La(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルの混合水溶液を約10分間で全量含浸させ、120°Cで12時間乾燥した。ついで空气中800°Cで1時間焼成した。その後は実施例1と同様の方法によつて触媒を調製した。この触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第2表に示した。

実施例 6

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、前記の x 値が0.5となるように、担体A1gに、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルと $La(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルの混合水溶液を約10分間で全量含浸させ、120°Cで12時間乾燥した。ついで空气中1000°Cで1時間焼成した。その後は実施例1と同様の方法により触媒を調製した。この触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第2表に示した。

比較例 7

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、前記の x 値が0.5となるように担体A1gに $Ce(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルと $La(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルを混合水溶液を約10分間で全量含浸させ、120°Cで12時間乾燥した。次いで空气中400°Cで1時間焼成した。その後実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活耐評価をおこないその結果を第2表に示した。

10 比較例 8

担体として実施例1と同一の担体Aを用い、前期の x 値が0.5となるように担体A1gに $Ce(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルと $La(NO_3)_3 \cdot 0.2$ モルの混合水溶液を約10分間で全量含浸させ、120°Cで12時間乾燥した。次いで空气中600°Cで1時間焼成した。その後実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒について実施例1と同様の方法で耐久をおこなったのち、活性評価をおこないその結果を第2表に示した。

第 2 表

	浄 化 率(%)		
	HC	CO	NO
実施例 4	67	74	77
" 5	67	74	77
" 6	68	75	78
比較例 7	62	62	70
" 8	64	65	72

第2表の実施例4ないし6と比較例7および8との結果を比較すれば明かなように、耐久性のすぐれたこの発明の触媒を得るためには700°C以上の複合酸化物を得るための焼成温度が必要であることがわかる。

35 図面の簡単な説明

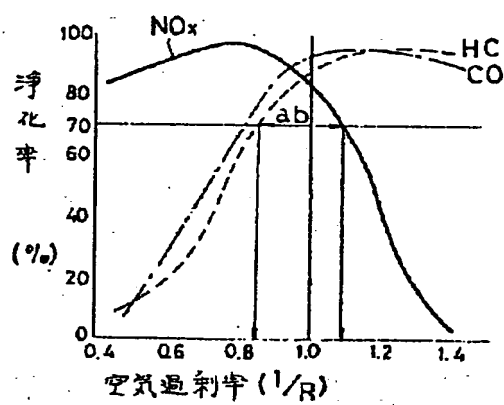
第1図は、3ウェイ触媒の一例に関して、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO) および炭化水素 (HC) に対する浄化率と排出ガスの空気過剰率 ($1/R$) との関係を示す曲線図である。

BEST AVAILABLE COPY

(6)

特公 昭 60-7537

第1図



Published: June 17, 1997

(Claims)

1. A ceramic catalyst support for exhaust gas cleaning, having a honeycomb structure comprising multiple parallel channels and surrounded by an outer peripheral wall, said support comprising a ceramic mainly of cordierite, characterized by a thickness of the channel wall being 0.04 to 0.15 mm, a thickness of the outer peripheral wall being 0.3 mm or more, and a micro-crack density in any section of the outer peripheral wall being 0.04 to 0.02 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$.

(0012)

The micro-crack is a crack which is formed in the cooling step after completion of sintering of the starting materials such as kaolin and talc to form cordierite and has a width of 1 μm or less and a length of about 500 μm or less. Typical sizes of the micro-crack are 0.2 μm in width and 50 μm in length.

(0020)

The shape of a honeycomb is preferably a hexagonal rather than a triangle for the purpose of deposition of a coating material. If the angel is sharp, the coating material is deposited near the angle corners, thereby increasing in pressure loss or decreasing in catalyst efficiency.

(0023)

Fig. 1 shows an example of ceramic catalyst support for exhaust gas cleaning, having a cylindrical honeycomb structure. Fig. 1(a) is a cross-section of the cylindrical honeycomb 1. Fig. 1(b) is an enlarged view of the portion

THIS PAGE BLANK (USPTO)

surrounded by the rectangular B in Fig. 1(a). Fig. 1(c) is an enlarged portion of the separating wall seen on the section C-C in Fig. 1(b). Fig. 1(d) schematically shows micro-cracks 4 and pores 5 observed on the area surrounded by the ellipse D in Fig. 1(c).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

甲第4号証

【添付書類】

AVAILABLE COPY 168

甲第4号証

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-155189

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 01 J 21/16	ZAB		B 01 J 21/16	ZABA
B 01 D 53/86	ZAB		32/00	
B 01 J 32/00			35/04	3 01 F
35/04	3 01		B 01 D 53/38	ZABC

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

(21) 出願番号 特願平7-317940

(22) 出願日 平成7年(1995)12月6日

(71) 出願人 000004895

株式会社日本自動車部品総合研究所

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000004280

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 山本 隆士

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会

社日本自動車部品総合研究所内

(72) 発明者 中西 友彦

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会

社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敏 (外2名)

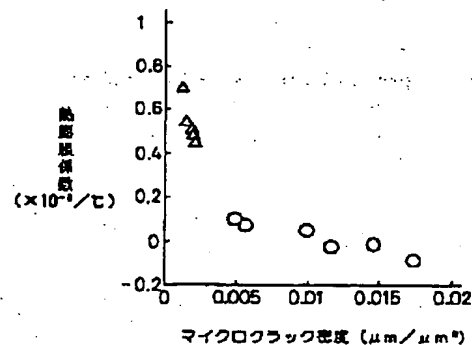
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用セラミック触媒担体

(57) 【要約】

【課題】 熱容量を低減しながら、強度と耐熱衝撃性とを同時に確保した排ガス浄化用ハニカム構造セラミック触媒担体を提供する。

【解決手段】 隔壁により区画された多数の平行流路の束を外周壁で囲んだハニカム構造を有し、コーディエライトを主成分とするセラミックから成る排ガス浄化用セラミック触媒担体において、該隔壁の厚さが0.04～0.15mm、該外周壁の厚さが0.3mm以上、該外周壁の任意の断面におけるマイクロクラック密度が0.004～0.02 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ であるように構成する。

○: 実施例
△: 比較例

TEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 隔壁により区画された多数の平行流路の束を外周壁で囲んだハニカム構造を有し、コーディエライトを主成分とするセラミックから成る排ガス浄化用セラミック触媒担体において、該隔壁の厚さが0.04～0.15mm、該外周壁の厚さが0.3mm以上、該外周壁の任意の断面におけるマイクロクラック密度が0.004～0.02 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ であることを特徴とする排ガス浄化用セラミック触媒担体。

【請求項2】 前記コーディエライトが不可逆不純物として0.02～0.1wt%のCaOを含み、該コーディエライトの副生成物としてスピネルおよびムライトを含み、該スピネルと該ムライトの含有量がX線回折強度比にして個々に4%以下且つ両者合計で7%以下であることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用セラミック触媒担体。

【請求項3】 該多数の平行流路は横断面形状が3角形、4角形、および6角形のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用セラミック触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車エンジン等の内燃機関の排ガスを浄化する触媒を担持するハニカム構造触媒担体に関し、特にコーディエライトを主成分とするセラミック製のハニカム構造触媒担体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、隔壁により区画された多数の平行流路の束を外周壁で囲んだハニカム構造を有し、コーディエライトを主成分とするセラミックから成る排ガス浄化用セラミック触媒担体が知られている。このハニカム構造は平行流路を区画する隔壁が0.18mm程度と厚いため、熱容量が大きいので、エンジン始動から触媒が活性化する温度に到達するまでに時間を要し、その間に排出される排ガスを浄化することができないという欠点があった。

【0003】触媒活性化までの時間を短縮するには、隔壁の厚さを薄くして熱容量を小さくすることが必要であるが、隔壁が薄くなるとハニカム構造の強度および耐熱衝撃性が低下する。

【0004】特開平7-39760号公報に、隔壁を薄くすると共に開口率または嵩密度を所定範囲内に限定することにより、低熱容量を実現しながら強度（アイソスタティック強度）を確保したセラミックハニカム触媒が開示されている。しかし、耐熱衝撃性を確保することは何ら考慮されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱容量を低減しながら、強度と耐熱衝撃性を同時に確保した排ガス浄化用ハニカム構造セラミック触媒担体を提供するこ

(2)

特開平8-155189

2

とを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明によれば、隔壁により区画された多数の平行流路の束を外周壁で囲んだハニカム構造を有し、コーディエライトを主成分とするセラミックから成る排ガス浄化用セラミック触媒担体において、該隔壁の厚さを0.04～0.15mmとすることにより熱容量を低減し、該外周壁の厚さを0.3mm以上とすることにより強度（アイソスタティック強度）を確保し、同時に該外周壁の任意の断面におけるマイクロクラック密度を0.004～0.02 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ とすることにより耐熱衝撃性を確保する。

【0007】ハニカム構造は、隔壁を薄くすれば熱容量を低減できることは自明であるが、既に述べたように下記の問題が生ずる。

(1) 強度の低下：製造中の取扱い時および製造後のキャニング時に破壊し易くなる。

(2) 耐熱衝撃性の低下：熱応力で破壊し易くなる。

【0008】ここで、(1)は個々の隔壁の強度が低いいためハニカム構造全体としても強度が低下するためであり、(2)はハニカム構造のどの部分も熱容量が小さいため局所的な昇温・降温が瞬時に起きて、急峻な温度分布とそれによる大きな熱応力が生ずるためである。

【0009】(1)を解決するために本発明者は、隔壁の厚さを0.04～0.15mmに薄くしても、ハニカム構造の外周壁の厚さを0.3mm以上とすることにより、製造中の取扱い時および製造後のキャニング時の破壊を防止するのに十分な強度を確保できることを見出した。

【0010】(2)については、外周壁の任意の断面におけるマイクロクラック密度を0.004～0.02 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ にすると、熱膨張係数が低減され、耐熱衝撃性が向上することを見出した。

【0011】更に、ハニカム構造のコーディエライトが不可逆不純物として0.02～0.1wt%のCaOを含み、コーディエライトの副生成物としてスピネルおよびムライトを含み、スピネルとムライトの含有量がX線回折強度比にして個々に4%以下且つ両者合計で7%以下であれば、上記範囲のマイクロクラック密度が得られ、その結果ハニカム構造の熱膨張係数が極めて小さくなることを見出した。

【0012】マイクロクラックとは、カオリン、タルクなどの出発原料がコーディエライト化への焼結を終了した後の冷却過程で発生するクラックであって、幅数 μm 以下、長さ500 μm 程度以下のものを指す。主なサイズは幅0.2 μm 程度、長さ50 μm 程度である。本発明において、マイクロクラック密度とは、走査電子顕微鏡（倍率1000倍）で観察したマイクロクラック総長（ μm ）を観察視野面積（ μm^2 ）で除した値である。

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平8-155189

3

【0013】従来、例えば特公平7-61892号公報に開示されているように、極低熱膨張のハニカムを得るために高価な高純度非晶質シリカを用いる必要があった。本発明においては、上記所定範囲のマイクロクラックを存在させることにより極低熱膨張が得られるので、タルク、カオリン、アルミナを出発原料とする比較的安全なコーディエライトを用いてハニカムを製作することができ。

【0014】ハニカムを構成するコーディエライトのCaO濃度を0.02~0.1wt%の範囲にするためには、コーディエライトの出発原料としてCaO濃度の低いものを用いる。コーディエライトの不純物であるCaOは、出発原料のうち主にタルク中に含まれており、カオリン、アルミナにはほとんど含まれていない。したがって、CaO濃度の低いタルクを用いることにより上記所定範囲のCaO濃度を得ることができる。タルクは天然原料であり、その成分は産地により異なる。

【0015】コーディエライトの副生成物であるスピネルとムライトの含有量が、X線回折強度比にして個々に4%以下且つ両者合計で7%以下であるためには、焼成後のハニカム組成をコーディエライトの理論組成(MgO:13.7wt%, Al₂O₃:34.9wt%, SiO₂:51.4wt%)の近傍にする必要がある。本発明者らの検討の結果、副生成物の含有量を上記規定範囲にするには、出発原料の配合組成をMgO:13.7±1wt%, Al₂O₃:34.8±1wt%, SiO₂:51.4±1wt%とすることが望ましいことが分かった。このように配合組成に幅があるのは、出発原料であるカオリンやタルクが天然原料であるため、産地によって成分が異なり、コーディエライト化の反応経路が異なるからである。

【0016】実際の作製に当たっては、まず理論組成と同じ配合組成で焼成し、得られたコーディエライト中のスピネルとムライトのX線回折強度比を測定する。その結果、スピネルの含有量が多い場合には、理論組成に対してSiO₂を過剰にした配合組成とし、逆にムライトの含有量が多い場合には、理論組成に対してMgOを過剰にした配合組成とする。但し、用いる原料によってはコーディエライト化の反応性が悪く、配合組成を変えてもスピネルとムライトのX線回折強度比が小さくならないものもあるので、その場合は原料を変える必要がある。

【0017】特公昭60-2270号公報に、熱膨張係数を低減したコーディエライトの製造方法が開示されているが、組成範囲をMgO:10~18wt%, Al₂O₃:34~48wt%, SiO₂:42~52wt%と規定している。しかし、このように広い組成範囲を許容したのでは、本発明で必要とする所定範囲のスピネルとムライトの含有量を実現し、所定範囲のマイクロクラック密度を確保し、極低熱膨張を得ることはできない。

4

【0018】更に、上記特公昭60-2270号公報は、結晶相の主成分がコーディエライトで、スピネル、ムライト、およびコランダムよりなるグループから選ばれた少なくとも1種の結晶を2~15wt%含み、25℃~1000℃の温度範囲での熱膨張係数が 2.2×10^{-7} /℃以下であるコーディエライト系セラミックハニカムを開示している。しかし、副成分であるスピネル、ムライト、コランダムを上記範囲の含有量で存在させるのは、材料の軟化温度を向上させるためであり、この点でも本発明とは関係がない。

【0019】本発明のハニカム構造において、平行流路の横断面形状は一般に多角形であってよく、例えば三角形、四角形、六角形とすることができる。

【0020】ハニカム強度の観点からは、四角形よりも六角形、三角形の方が有利である。それは、四角形の場合は辺の方向と対角線の方向で圧縮強度が異なり、対角線の方向が弱くなるが、六角形、三角形の場合はそのようなことがないからである。更に、触媒相持のためのコート材を付着させる観点からは、三角形よりも六角形の方が有利である。それは、三角形のように角部の角度が小さいと、角部にコート材が多く付着してしまい、圧損が高くなったり、触媒の効率が悪くなるからである。

【0021】ただし、作製上の観点、特に押し出し成形型の作製が容易であることから、実際には四角形が用いられることが多い。

【0022】以下に、添付図面を参照して、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0023】

【発明の実施の形態】図1に、本発明による円筒状の排ガス浄化用ハニカム構造セラミック触媒担体の一例を示す。図1(a)に、この円筒状ハニカム1の横断面を示す。図1(b)に、図1(a)中に矩形Bで囲んだ部分を拡大して示す。図1(c)は図1(b)のC-C断面で見た隔壁面を拡大して示しており、図1(d)は図1(c)の楕円形Dで囲んだ領域の隔壁表面に観察されるマイクロクラック4と気孔5とを拡大して模式的に示したものである。

【0024】ハニカム1は、隔壁2により区画された多数の平行流路7の束を外周壁3で囲んだ構造であり、流路の断面形状は正方形であり、隔壁2の厚さは0.1mm、外周壁3の厚さは0.3mm、流路7の個数は1平方インチ当たり400個、隔壁ピッチは1.27mmである。

【0025】隔壁2の厚さが0.1mmとしたことにより、従来の典型的な隔壁厚さ0.18mmの場合に比べてハニカム単位体積当たりの重量が約4.4%軽量化しており、ハニカムの熱容量も同じく4.4%低減している。このハニカム1は以下のように従来の方法により作製した。

【0026】まず、コーディエライトの出発原料として

AVAILABLE COPY

(4)

特開平9-155189

5

いずれも粉末状態のカオリナイト相の生カオリン11.4wt%、このカオリンを仮焼した仮焼カオリン34.45wt%、タルク40.54wt%、およびアルミナ13.53wt%を混合して主原料とした。ここで、コーディエライト中のCaO含有量が0.02~0.1wt%の範囲内となるように調合した。

【0027】上記の主原料に、バインダーとしてメチルセルロース8wt%、水30wt%、保湿材2.5wt%を加え、混練機により混練して粘土とした。この粘土を押し出し成形機により成形した後、焼成した。焼成は、焼成最高温度1430℃、保持時間4時間、昇温速度30℃/h、降温は炉冷として、大気中で行った。

【0028】ハニカム1と同様な手順で、表1に示す6個のハニカム（実施例1~6）を作製した。ただし、配合組成を種々に変えることにより、CaO含有量、スピネル含有量、ムライト含有量を種々に変えた。また比較のため、表1に示すようにCaO含有量、スピネル含有量、ムライト含有量、スピネル+ムライト含有量の少なくとも1つが本発明の範囲外にあり、マイクロクラック密度が本発明の範囲未満であるハニカム（比較例1~5）も作製した。表1中には、得られたハニカムの組成と気孔率も併せて示した。気孔率は全てのハニカムにおいて実用的な値が得られている。なお、マイクロクラックの量（体積）は気孔の量に比べて微量であり、気孔率の測定に対してマイクロクラックの存在は実質的に影響しない。

【0029】更に、上記実施例1~6および比較例1~5を含めて、隔壁2の厚さおよび外周壁3の厚さを変えたハニカムも作製し、ハニカムのアイソスタティック強度（キャニング時の耐破壊性の評価指標）を測定した結果を図2に示し、外周壁部の圧縮破壊強度（取り扱い時の耐破壊性の評価指標）を測定した結果を図3(a)に示

6

す。圧縮破壊強度の測定は、φ1mmの金属棒でハニカムの外周壁表面を加圧し、外周壁が破壊したときの荷重を測定することにより行った。この加圧は、図3(b)に示したように隔壁2との接合点同士の中間位置で隔壁2に対して45°方向に加圧した。

【0030】図2および図3の結果から、本発明により外周壁の厚さを0.3mm以上とすることにより、隔壁厚さを薄くしてもハニカムのアイソスタティック強度をキャニング時の必要強度（1.5MPa）より高くすることができ、キャニング時に破壊しにくく、且つ外周壁の圧縮破壊強度が高いため製造中の取扱い時にも破壊しにくいハニカムが得られることが分かる。

【0031】また、耐熱衝撃性を評価するために、上記実施例1~6および比較例1~5について、高温に保持した電気炉からハニカムを常温大気中に急激に取り出し、クラック発生の有無を観察した。クラックが発生しない温度差（=電気炉温度-大気温度）の上限を耐熱衝撃性として表1中および図4に示す。比較例は耐熱衝撃性が720~780℃であるのに対し、本発明の実施例は耐熱衝撃性が870℃~970℃に向上している。

【0032】このように比較例に比較して本発明の実施例が耐熱衝撃性が高いのは、比較例はマイクロクラック密度が所定範囲未満（0.0011~0.0020μm/μm²）であるため、熱膨張係数が大きい（0.45~0.70×10⁻⁶/℃）のに対し、本発明の実施例は所定範囲内のマイクロクラック密度（0.0088~0.0173μm/μm²）を有することにより、熱膨張係数が低い（0.02~0.10×10⁻⁶/℃）ためである。このことを更に明示するために、マイクロクラック密度と熱膨張係数との関係を図5に、熱膨張係数と耐熱衝撃性との関係を図6に、それぞれ示す。

【表1】

30

NOT AVAILABLE COPY

(5)

特開平9-155189

7

8

表1

	#1	#1	#1	#2	#2	#3	#3	#4	#4	#5	#5
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO濃度	SiO ₂ 濃度	Al ₂ O ₃ 濃度	SiO ₂ 濃度	Al ₂ O ₃ 濃度	SiO ₂ 濃度	熱膨張係数	耐熱衝撃性
(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)
実	12.8	55.1	52.0	0.088	2.19	5.70	5.89	0.0145	-0.02	950	20.2
施	12.8	55.2	51.8	0.089	2.35	5.86	5.91	0.0115	-0.03	920	20.1
例	13.5	55.1	51.4	0.025	2.45	2.80	5.84	0.0123	-0.03	970	17.5
4	13.2	54.8	52.0	0.088	2.04	5.82	5.86	0.0055	0.07	900	18.6
5	13.7	55.7	50.6	0.070	2.57	2.83	5.40	0.0048	0.10	870	14.6
例	12.7	55.8	50.5	0.041	2.34	5.79	5.13	0.0099	0.05	910	25.4
7	12.0	54.4	53.6	0.135	2.52	2.78	5.28	0.0014	0.54	750	18.3
比	14.5	55.7	48.8	0.055	2.88	2.81	7.49	0.0020	0.45	780	22.1
較	14.2	55.1	52.7	0.152	4.15	4.64	8.79	0.0011	0.70	720	15.0
例	12.1	55.5	52.4	0.045	2.12	4.39	7.51	0.0017	0.51	780	23.8
5	13.8	55.5	49.7	0.085	4.15	2.48	8.84	0.0018	0.48	770	23.4

ハニカム形状: 外周壁厚 $\phi=0.3$ mm, 隔壁厚 $\phi=0.1$ mm, 隔壁ピッチ $=1.27$ mm*1) 主成分 (MgO, Al₂O₃, SiO₂) の合計が100%になるように換算。*2) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *3) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *4) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *5) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *6) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *7) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *8) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *9) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *10) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *11) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *12) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *13) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *14) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *15) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *16) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *17) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *18) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *19) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *20) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *21) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *22) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *23) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *24) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *25) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *26) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *27) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *28) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *29) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *30) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *31) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *32) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *33) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *34) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *35) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *36) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *37) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *38) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *39) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *40) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *41) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *42) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *43) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *44) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *45) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *46) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *47) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *48) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *49) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *50) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *51) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *52) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *53) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *54) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *55) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *56) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *57) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *58) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *59) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *60) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *61) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *62) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *63) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *64) Al_2O_3 濃度 = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$ *65) SiO_2 濃度 = $\frac{\text{SiO}_2(\text{wt}\%) \times \text{隔壁面積}}{\text{隔壁面積} + \text{外周壁面積}}$

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排ガス浄化用ハニカム構造セラミック触媒担体を示す(a) ハニカム端面の正面図、(b) 同拡大図、(c) 断面図、(d) 隔壁面の拡大平面図である。

【図2】隔壁厚さとハニカムのアイソスティック強度との関係を示すグラフである。

【図3】(a) 外周壁厚さと外周壁の圧縮破壊強度との関係を示すグラフおよび(b) 加圧位置および方向を示す断面図である。

【図4】実施例および比較例の耐熱衝撃性を示すグラフである。

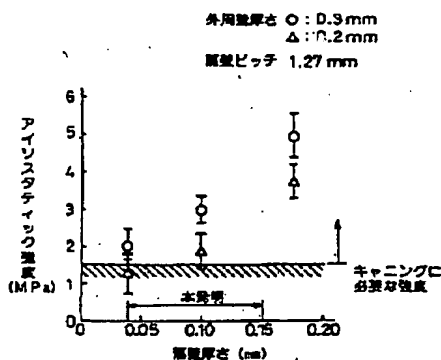
*【図5】マイクロクラック密度と熱膨張係数との関係を示すグラフである。

【図6】熱膨張係数と耐熱衝撃性との関係を示すグラフである。

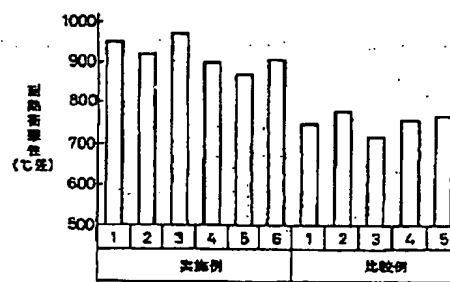
【符号の説明】

- 1…本発明の排ガス浄化用ハニカム構造セラミック触媒担体(ハニカム)
2…ハニカム1の隔壁
3…ハニカム1の外周壁
4…隔壁2のマイクロクラック
7…ハニカム1の流路

【図2】



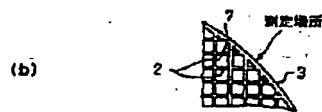
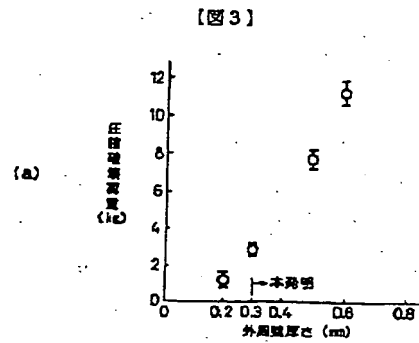
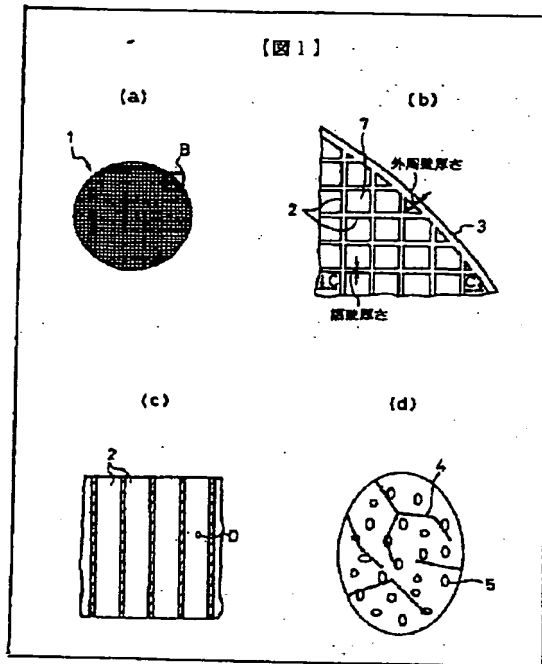
【図4】



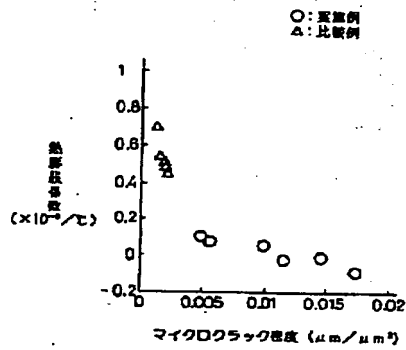
BEST AVAILABLE COPY

(6)

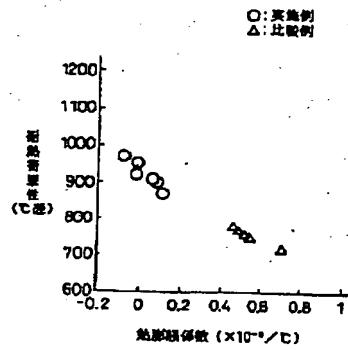
特開平9-155189



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 徳田 浩次郎
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内